

УДК 536.4

С.Е.СЕЛИВАНОВ, д-р техн. наук,

Э.В.ОМЕЛЬЯНЕНКО, Л.С.ШИШКО, кандидаты техн. наук

Национальный автомобильно-дорожный университет, г.Харьков

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОТВЕРЖДЕННОЙ ЭПОКСИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ И СТЕКЛОПЛАСТИКА

Вопросы термоокислительной и термической деструкции полимерных материалов освещены в ряде работ, но анализ результатов термоокислительного (в атмосфере воздуха) и для сравнения термического (в атмосфере азота) поведения отвержденной, разработанной нами эпоксидной композиции и полученного для практических нужд на основе этой же композиции стеклопластика проведен впервые, что представляет существенный интерес для выяснения роли стеклонаполнителя в термоокислительной и термической стабильности полимерного материала.

Известно, что воспламенение полимеров начинается с интенсивного термического разложения, а самовоспламенение обусловлено процессами термической деструкции полимеров и термоокислительной деструкции продуктов термического разложения и поверхностного слоя полимера, поэтому исследование кинетики термической и термоокислительной деструкции полимерных материалов является важным для прогнозирования горючести и оценки пожароопасности материалов.

Для проведения термогравиметрического анализа используется термоаналитический комплекс "Du Pont – 9900" (США) – 1985 г.

Исследования проводились с образцами следующего состава композиции: эпоксидиановая смола ЭД-20 – 100 вес.ч., отвердитель – триэтаноламин ТЭА – 15 вес.ч., пластификатор – дибутилфталат ДБФ – 10 вес.ч.

Кинетика термоокислительного процесса исследовалась в атмосфере воздуха, а для сравнения с термическим – в атмосфере азота.

На рис.1 представлены кривые 1-4 термоокислительной и термической деструкции образца из эпоксидной композиции. Навеска образца составляла $4,54 \cdot 10^{-6}$ кг, скорость нагревания 0,17 град/с.

Одновременно с автоматической записью ТГ-кривых 1, 2, по которым проводятся исследования потери веса образцом, дополнительно записываются дифференциальные ДТГ-кривые потери веса, где кривые 1, 3 отражают кинетику процесса в атмосфере воздуха, а кривые 2, 4 – в атмосфере азота.

Кривые 1, 2 представляют собой S-образные кинетические кривые, свидетельствующие о том, что на начальной стадии масса образца медленно уменьшается, а затем происходит резкое нарастание скоро-

сти процесса в сравнительно узком интервале температур (максимальная скорость разложения) и в конце процесса, когда образуется твердый коксовый остаток разлагаемого вещества, потеря массы снова становится незначительной.

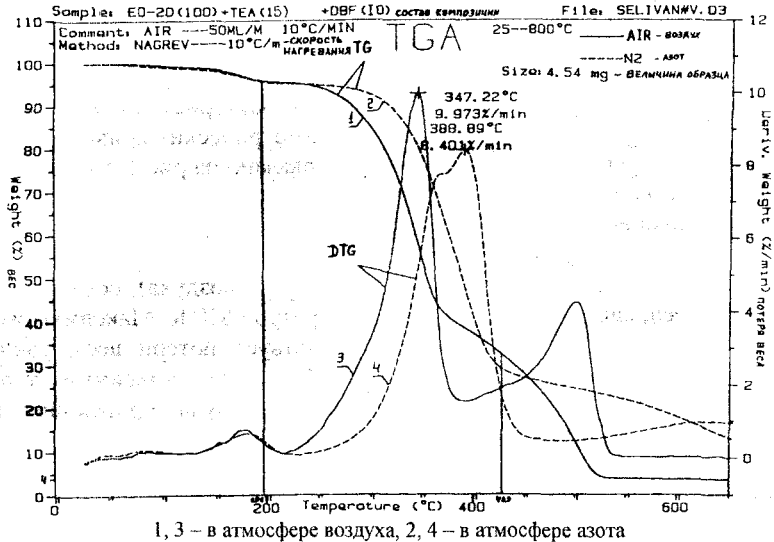


Рис.1 – Термоокислительная и термическая деструкция образца из эпоксидной композиции

Анализируя кривую 1, убеждаемся, что реакция окисления, а следовательно, начальная температура разложения образца (образование летучих веществ) начинается при температуре 469 К. Эта предельная температура, при которой начинается химическое разрушение полимерного материала, является критерием его термостойкости. Конечная температура прекращения реакции разложения равна 702 К. Интервал реакции 233 град. Извилистость (перегибы) кривой 1 (после интервала реакции) может быть обусловлена присутствием промежуточных соединений или выбранной низкой скоростью нагревания, а, может быть, и внезапным изменением скорости нагревания.

Сравнивая ход кривых 1 и 2 в атмосферах воздуха и азота, соответственно, видим, что реакция термоокислительной деструкции (кривая 1) эпоксидной композиции начинается при более низкой температуре, чем реакция термического разложения (кривая 2), т.е. температура начала окисления образца ниже температуры начала пиролиза, а

следовательно, механизм окислительного разрушения принципиально отличается от механизма пиролиза в отсутствие кислорода.

За счет окисления процесс деструкции полимерного материала интенсифицируется, поэтому не только начало потери веса, но и весь процесс термоокислительного распада в атмосфере воздуха вследствие присутствия кислорода протекает быстрее. Термостойкость в присутствии кислорода всегда ниже, чем в инертной среде.

Для определения ориентировочных значений эффективных кинетических параметров используются характеристики максимумов пиков на дифференциальных термогравиметрических кривых.

Дифференциальная кривая 3, как показано на рис.1, имеет два экзотермических пика, которые указывают на протекание окислительных превращений. Первый пик начинается примерно при 483 К и продолжается вплоть до 620 К.

Максимум на этой кривой (в атмосфере воздуха), соответствует потери веса, равного 0,17 %/с при температуре 620 К. Максимум же на кривой 4 (в атмосфере азота), соответствует потери веса, равного 0,14%/с при температуре 662 К. Поскольку максимум термоокислительной деструкции в атмосфере воздуха происходит при меньшей температуре, чем термическая деструкция в атмосфере азота, то скорость деструкции в воздухе, при одной и той же температуре, больше, чем скорость деструкции в азоте, что закономерно.

Исследования проводились также с образцами стеклопластика следующего состава: эпоксидное связующее – 30%, стекловолоконистый наполнитель – 70%.

Кинетика термоокислительного процесса исследовалась в атмосфере воздуха. Скорость нагревания 0,17 град/с. Температура нагревания до 923 К.

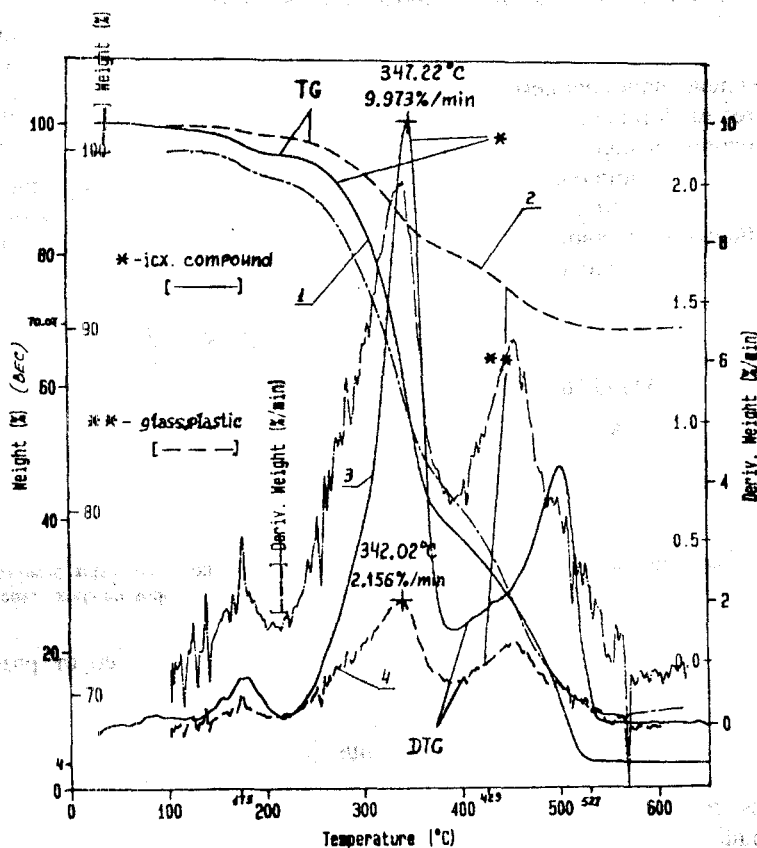
Для сравнения кинетики термоокислительной деструкции образца стеклопластика исследовалась кинетика термоокислительной деструкции образца связующего – эпоксидной композиции.

На рис.2 представлены кинетические кривые термогравиметрического анализа образца стеклопластика (кривые 2,4) и исходного эпоксидного связующего (кривые 1, 3).

Сравнивая ход ТГ-кривых 1 и 2, видим, что реакция термоокислительной деструкции (кривая 1) образца эпоксидной композиции начинается при более низкой температуре, чем реакция термоокислительной деструкции (кривая 2) образца стеклопластика, следовательно, термостойкость полимерной матрицы ниже, чем стеклопластика.

Как видно из рис.2, стеклопластик может выдерживать темпера-

туру 423 — 473 К.



1,3 — исходное эпоксидное связующее, 2,4 — стеклопластик

Рис.2 — Термоокислительная деструкция образцов из эпоксидной композиции и стеклопластика на этом эпоксидном связующем

Максимум на дифференциальной кривой 3 соответствует потере веса связующего, равного 0,17%/с при температуре 620 К. Максимум же на кривой 4 соответствует потере веса стеклопластика, равного 0,04%/с при температуре 615 К. Поскольку максимум деструкции характеризуется большей потерей веса у связующего при одной и той же температуре, то скорость деструкции эпоксидной композиции оказывается больше, чем стеклопластика.

Проведем обобщенное сравнение кинетики термоокислительной деструкции связующего эпоксидной композиции и стеклопластика. Существенное различие термоокислительной деструкции полимерной матрицы и полимерным композиционным материалом обусловлено наполнением полимерной матрицы неорганическим наполнителем (стекловолокном). Повышение термостойкости стеклопластика по сравнению с эпоксидной композицией может быть объяснено тем, что теплопроводность стекловолокна почти на порядок выше теплопроводности эпоксидной композиции, а более высокая теплопроводность стекловолокна, является причиной диссипации (рассеяния) энергии, что способствует термоокислительной стабильности полимерного композиционного материала.

Получено 04.09.2002

УДК 691.3 : 620.197.6

Л.В.ГАПОНОВА

Харьковская государственная академия городского хозяйства

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКРИЛОВОГО ПОЛИМЕРРАСТВОРА

Рассматривается возможность применения акриловых полимеров для ремонта и восстановления покрытий полов. Разработана схема влияния факторов на срок старения покрытий.

Современное развитие строительной индустрии требует разработки и внедрения эффективных строительных материалов, к которым относятся и полимерные композиционные материалы (ПКМ), создаваемые на основе различных связующих, а также их модификаций [1].

Области применения ПКМ в строительстве неуклонно расширяются: изготовление технологического оборудования, усиление строительных конструкций, склеивание старого бетона с новым, ускорение производства ремонтно-строительных работ, устройство монолитных бесшовных полов.

Значительный удельный вес (более 15%) в строительстве занимает устройство полов. Выполнение конструктивных элементов пола во многом зависит от материала покрытий. Наиболее трудоемкими являются покрытия на основе древесины, а также из различных мелкоштучных материалов. Однако эти материалы все больше вытесняются новыми на основе полимеров. Синтетические покрытия полов имеют достаточную прочность, малую объемную массу, хорошие тепло- и звукоизоляционные качества, повышенную коррозионную стойкость [2].